

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*English abstract
of Document 1)*

(11)Publication number : 11-273736

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 4/04

(21)Application number : 10-075633

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1998

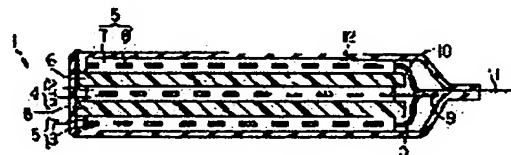
(72)Inventor : KIMIJIMA TAKAHIRO

(54) MANUFACTURE OF HIGH-POLYMER ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-capacity and long-life battery, by shortening plasticizer extracting time and avoiding breakage of positive/negative electrodes and a separator, by extracting/ removing plasticizers from sheet-like material including the plasticizers, in a reduced-pressure atmosphere with a supersonic wave applied thereto.

SOLUTION: A separator including a plasticizer is interposed between a positive and negative electrode including a plasticizer, and they are built in layers and formed into one body. This layered object is immersed in a solvent and the plasticizers are extracted/removed therefrom in a reduced-pressure atmosphere with a supersonic wave applied thereto. Preferably, the atmospheric air pressure is 10 to 500 mm Hg. This layered object is impregnated with a nonaqueous electrolytic solution. An electricity generating element 1 has a negative electrode 4 with negative-electrode sheets 2 borne on both sides of a reticular current collector 3 made of copper. Two positive electrodes 5 are stacked on both sides of the negative electrode 4 with separator sheets 6 (gel-like electrolyte layers) interposed therebetween, respectively. Each positive electrode 5 has a structure with positive-electrode sheets 7 borne on both sides of a reticular current collector 8. The current collector 3 of the negative electrode 4 has a strip-like negative-electrode terminal 9. The current collector 8 of each positive electrode 5 has a positive-electrode terminal 10 at a position not overlapping the negative-electrode terminal 9.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273736

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

2/16

2/16

P

4/04

4/04

A

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-75633

(22) 出願日

平成10年(1998)3月24日

(71) 出願人

000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者

君嶋 崇啓

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(74) 代理人

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 高分子電解質電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極ないしセパレータに損傷を与えることなく短時間のうちに可塑剤の除去を行うことができ、高性能な高分子電解質電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 可塑剤を含むシート状物から前記可塑剤を溶媒抽出により除去する工程を具備した高分子電解質電池の製造方法であって、前記溶媒抽出は減圧雰囲気にて超音波を加えながら行われることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑剤を含むシート状物から前記可塑剤を溶媒抽出により除去する工程を具備した高分子電解質電池の製造方法であって、

前記溶媒抽出は減圧雰囲気にて超音波を加えながら行われることを特徴とする高分子電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可塑剤除去工程を改良した高分子電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む正極と、非水電解液とを具備した非水電解質二次電池が知られている。

【0003】また、前述したリチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極の代わりに、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含む負極を用いた非水電解質二次電池が提案されている。前記二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまり高分子電解質二次電池が知られている。このような電池は、例えば、以下に説明する方法で製造される。まず、DBP（フタル酸ジブチル）のような後から除去することができる可塑剤と、ビニリデンフロライド〔VdF〕とヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕の共重合体を溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形して可塑剤を含むセバレータシートを作製する。一方、活物質と、前記可塑剤と、VdF-HFP共重合体とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形し、得られたシートを集電体に積層することにより可塑剤を含む正極を作製する。また、前記可塑剤と、前記VdF-HFP共重合体と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料とを溶媒の存在下で混合し、これをシート状に成形し、得られたシートを集電体に積層することにより可塑剤を含む負極を作製する。得られた正極、セバレータシート、負極をこの順番に積層した後、これらを例えば熱圧着により一体化させる。ひきつづき、積層物中の可塑剤を溶媒抽出により除去した後、非水電解液を含浸させることにより前記電池を製造する。

【0005】前述した方法において、前記可塑剤は、前記VdF-HFP共重合体間の分子間力を弱め、熱圧着の際に各シートを溶融させる働きがある。このため、前記可塑剤が存在することによって、正極、セバレータシート及び負極を容易に熱圧着させることが可能である。また、前記積層物から前記可塑剤を除去すると、前記積層物中に可塑剤除去分に相当する空間が形成される。このような状態の積層物に非水電解液を含浸させると、非水電解液が前記VdF-HFP共重合体及び前記空間によって保持されるため、可塑剤を使用しない場合に比べて非水電解液含浸量を増加させることが可能である。可塑剤の使用はこのような利点を有するものの、可塑剤が前記二次電池に残留していると、充放電時に前記可塑剤の分解反応が生じるため、充電異常が発生したり、放電容量が低下するという問題点が生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】可塑剤を溶媒抽出により除去する方法として、積層物をメタノールのような有機溶媒に浸漬し、静置する操作を繰り返すことにより積層物中の可塑剤を除去するバッチ式と、一方側から有機溶媒を注入し、かつ他方側から前記有機溶媒を排出する構成の洗浄槽内に積層物を浸漬することにより積層物中の可塑剤を除去するフロー式が知られている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、可塑剤の抽出速度が遅いため、生産性が劣るばかりか、電池内部に可塑剤が残留しやすいという問題点がある。

【0008】本発明は、電極ないしセバレータに損傷を与えることなく短時間のうちに可塑剤の除去を行うことができ、高性能な高分子電解質電池の製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る高分子電解質電池の製造方法は、可塑剤を含むシート状物から前記可塑剤を溶媒抽出により除去する工程を具備した高分子電解質電池の製造方法であって、前記溶媒抽出は減圧雰囲気にて超音波を加えながら行われることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る高分子電解質電池の製造方法について説明する。

【0011】（第1工程）可塑剤を含む正極と可塑剤を含む負極とをその間に可塑剤を含むセバレータシートを介在させて積層し、例えば熱圧着により一体化する。

【0012】前記正極、負極及びセバレータシートについて説明する。

【0013】（可塑剤を含む正極）この正極は、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、活物質及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の正極シートが集電体に担持されたものから形成される。

【0014】前記活物質としては、種々の酸化物（例え

ば LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブテンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0015】前記非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサライド誘導体、ポリプロピレンオキサライド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体等を用いることができる。前記共重合体において、VdFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態に取り込まれ、非水電解液の保持と電解液中のリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0016】前記正極シートに含まれる可塑剤は、前記非水電解液を保持する機能を有するポリマーとの相溶性に優れ、前記正極シートに柔軟性を付与することができる、熱圧着の際には前記シートを溶融させることができ、かつ除去が容易に行えるという4つの性質を有しているものが良い。前記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、エチルフタリルエチルグリコレート(EP EG)等を挙げることができる。前記可塑剤には、前記種類のものから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0017】前記正極の集電体としては、例えばアルミニウム箔、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製バンチドメタル等を用いることができる。

【0018】前記正極シートは、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0019】前記正極は、例えば、前記活物質、前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び前記導電材料をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより正極シートを作製し、得られた正極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記正極を作製しても良い。

【0020】(可塑剤を含む負極)この負極は、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、活物質及び可塑

剤を含む非水電解液未含浸の負極シートが集電体に担持されたものから形成される。

【0021】前記活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃~3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0022】前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0023】前記負極の集電体としては、例えば銅箔、銅製メッシュ、銅製エキスパンドメタル、銅製バンチドメタル等を用いることができる。

【0024】前記負極は、例えば、前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー、前記可塑剤および前記活物質をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより負極シートを作製し、得られた負極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記負極を作製しても良い。

【0025】(可塑剤を含むセパレータシート)このセパレータシートは、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤を含む。

【0026】前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0027】前記セパレータシートは、強度を更に向上させる観点から、酸化珪素粉末のような無機フィラーを添加しても良い。

【0028】前記セパレータシートは、例えば、前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー、前記可塑剤及び前記無機フィラーをアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより作製される。

【0029】(第2工程)前記積層物を溶媒に浸漬し、減圧雰囲気において前記溶媒に超音波を加え、前記溶媒に前記可塑剤を抽出し、除去する。

【0030】前記溶媒としては、可塑剤を溶解させることが可能であれば特に限定されるものではないが、例えばメタノール、あるいは炭化水素系溶剤を用いることができる。製造時の安全性を向上する観点から、炭化水素系溶剤が好ましい。前記炭化水素系溶剤としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-デカン、n-ドデカン、

2-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の炭素数が5~12の飽和炭化水素化合物を用いることが好ましい。より好ましいものは炭素数が7~10で、直鎖の飽和炭化水素化合物である。このような化合物は、取扱が大変に容易で、そのうえ、可塑剤除去作業における安全性をさらに向上することができる。具体的には、n-デカン（炭素数10）、n-ヘプタン（炭素数7）、n-オクタン（炭素数8）、n-ノナン（炭素数9）等を挙げることができる。

【0031】雰囲気気圧は、10~500mmHgの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記気圧が500mmHgを越えると、前記積層物の脱気を速やかに行うことが困難になるため、積層物への溶媒の浸透が遅くなり、抽出時間が長くなる恐れがある。抽出時間が長くなると、超音波による振動で電極やセパレータが破損しやすくなる（例えば、正負極シートやセパレータシートに欠けが生じたり、正負極シートが集電体から剥離したりする）。一方、前記気圧を10mmHg未満にすると、抽出溶媒の揮発が激しくなり、溶媒のロス招く恐れがある。また、雰囲気

を10mmHg未満になるまで減圧するには大型の真空ポンプが必要になるので、抽出作業が複雑になる恐れがある。前記気圧のより好ましい範囲は、100~300mmHgである。

【0032】前記溶媒を加温すると、可塑剤の抽出速度をより向上させることができるため、好ましい。

【0033】（第3工程）前記積層物に非水電解液を含浸させる。

【0034】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0035】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0036】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化砒素リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）等のリチウム塩を挙げることができる。

【0037】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.2mol/l~2mol/lとすることが望ま

しい。

【0038】前述した第1~第3工程により得られた発電要素に必要な応じて正負極リードの接続を行い、ラミネートフィルム内に密封することにより高分子電解質二次電池が得られる。

【0039】なお、本発明の製造方法は、正極、負極及びセパレータを積層してから可塑剤の除去、非水電解液の含浸を行う方法に限らず、可塑剤の除去を減圧雰囲気にて溶媒に超音波を加えながらの溶媒抽出によって行うのであれば、可塑剤の除去をどの段階で行うかは問わない。例えば、正極、負極及びセパレータについて個別に可塑剤の除去及び非水電解液の含浸を行ってから正極、負極及びセパレータの積層を行っても良いし、また、正極及び負極については、集電体に積層する前の正極シートもしくは負極シートから可塑剤を除去しても良い。さらに、可塑剤は正極、負極及びセパレータのうち少なくともいずれか一つに添加してあれば良い。

【0040】以上説明した本発明に係わる高分子電解質電池の製造方法は可塑剤を含むシート状物から前記可塑剤を溶媒抽出により除去する工程を具備し、前記溶媒抽出が減圧雰囲気にて超音波を加えながら行われることを特徴とするものである。このような製造方法によれば、電極やセパレータ中の気泡を速やかに除去することができるため、電極やセパレータへの溶媒の浸透速度を向上することができる。その結果、可塑剤の抽出時間を短縮することができるため、超音波による振動で電極やセパレータが破損するのを防止できると共に、可塑剤の残留による放電容量の低下を回避することができる。従って、放電容量及びサイクル時の容量維持率が高い高分子電解質電池を低コストで製造することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0042】（実施例1）

<正極の作製>活物質として組成式が LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物と、カーボンブラックと、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末と、可塑剤（フタル酸ジブチル（DBP））をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。なお、 LiMn_2O_4 、VdF-HFPの共重合体、カーボンブラック及び可塑剤の配合比（ LiMn_2O_4 ：VdF-HFPの共重合体：カーボンブラック：可塑剤）は、56重量%：17重量%：5重量%：22重量%にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、厚さが100 μm となるように塗布し、シート化した。得られた正極シートをアルミニウム製エキスパンドメタルからなる集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより正極を作製した。

【0043】＜負極の作製＞活物質としてメソフェーズピッチ炭素繊維と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末と、可塑剤〔フタル酸ジブチル（DBP）〕とをアセトン中で混合し、ペーストを調製した。なお、炭素繊維、VdF-HFPの共重合体及び可塑剤の配合比（炭素繊維：VdF-HFPの共重合体：可塑剤）は、58重量%：17重量%：25重量%にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、厚さが100μmとなるように塗布し、シート化した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタルからなる集電体の両面に熱ロールで加熱圧着することにより負極を作製した。

【0044】＜セバレータシート（ゲル状電解質層）の作製＞酸化硅素粉末を33.3重量部と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末を22.2重量部と、可塑剤〔フタル酸ジブチル（DBP）〕44.5重量部とをアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、厚さが100μmとなるように塗布し、シート化し、セバレータシートを作製した。

【0045】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）が体積比で2：1の割合で混合された非水溶媒に電解質としてのLiPF₆をその濃度が1mol/lになるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0046】＜正負極及びセバレータの積層＞前記正極を2枚と前記負極を1枚と前記セバレータシートを2枚用意し、前記正極と前記負極をその間に前記セバレータシートを介在させながら交互に積層し、これらを加熱した剛性ロールにて加熱圧着し、可塑剤を含む積層物を作製した。

【0047】＜可塑剤抽出及び非水電解液の含浸＞このような積層物を100mlのn-デカン中に浸漬し、真空ボックス中の気圧を100mmHgに維持し、超音波を加え、15分間放置した。この操作をガスクロマトグラフィー（検出器：FID）によるDBPの濃度が20ppm以下になるまで繰り返し行った。操作回数を下記表1に示す。前記積層物を乾燥させた後、前記組成の非水電解液を含浸させ、ラミネートフィルム内に密封することにより、図1に示す構造を有し、理論容量が110mAhの高分子電解質二次電池を製造した。

【0048】発電要素1は、負極シート2が銅製エキスパンドメタルのような網状集電体3の両面に担持された構造を有する負極4を備える。2枚の正極5は、前記負極4の両面にセバレータシート（ゲル状電解質層）6を介して積層されている。各正極5は、正極シート7がアルミニウム製エキスパンドメタルのような網状集電体8の両面に担持された構造を有する。前記負極4の集電体

10

20

30

40

50

3は、図1の手前側に位置する部分に帯状の負極端子9を有する。また、前記各正極5の集電体8は、前記負極端子9と重ならないような位置（例えば、図1の奥側に位置する部分）に帯状の正極端子10を有する。前記負極端子9は、帯状の負極リード11に接続されている。一方、前記2枚の正極端子10は、帯状の正極リード（図示しない）に接続されている。このような発電要素1は、水分や空気等に対してバリア機能を有する外装フィルム12により前記正負極リードが前記フィルム12から延出するように被覆されている。前記フィルム12の開口部は、その内面に配された熱融着性樹脂を熱融着させることにより封止されている。

【0049】（実施例2）実施例1と同様にして得られた可塑剤を含む積層物を100mlのn-デカン中に浸漬し、真空ボックス中の気圧を100mmHgに維持し、超音波を加え、10分間放置した。この操作を実施例1と同様な回数（4回）繰り返した。前記積層物を乾燥させた後、実施例1で説明したのと同様な非水電解液を含浸させ、外装フィルム内に密封することにより、前述した図1に示す構造を有し、理論容量が110mAhの高分子電解質二次電池を製造した。

【0050】質二次電池を製造した。

【0051】（実施例3）実施例1と同様にして得られた可塑剤を含む積層物を100mlのn-デカン中に浸漬し、真空ボックス中の気圧を500mmHgに維持し、超音波を加え、15分間放置した。この操作を実施例1と同様な回数（4回）繰り返した。前記積層物を乾燥させた後、実施例1で説明したのと同様な非水電解液を含浸させ、外装フィルム内に密封することにより、前述した図1に示す構造を有し、理論容量が110mAhの高分子電解質二次電池を製造した。

【0052】（比較例1）実施例1と同様にして得られた可塑剤を含む積層物を100mlのn-デカン中に浸漬し、真空ボックス中の気圧を常圧（760mmHg）に維持し、超音波を加え、15分間放置した。この操作を実施例1と同様な回数（4回）繰り返した。前記積層物を乾燥させた後、実施例1で説明したのと同様な非水電解液を含浸させ、外装フィルム内に密封することにより、前述した図1に示す構造を有し、理論容量が110mAhの高分子電解質二次電池を製造した。

【0053】（比較例2）実施例1と同様にして得られた可塑剤を含む積層物を100mlのn-デカン中に浸漬し、常圧にてマグネチックスターラーにより15分間撹拌した。この操作を実施例1と同様な回数（4回）繰り返した。前記積層物を乾燥させた後、実施例1で説明したのと同様な非水電解液を含浸させ、外装フィルム内に密封することにより、前述した図1に示す構造を有し、理論容量が110mAhの高分子電解質二次電池を製造した。

【0054】得られた実施例1～3及び比較例1～2の

二次電池について、1C(110mAh)の定電流、4.2Vの定電圧充電、1C(110mAh)の定電流放電を行う充放電サイクル試験を行い、300サイクル目の容量維持率(1サイクル目の放電容量に対する)を測定し、その結果を下記表1に示す。なお、表1には、*

*可塑剤の抽出を行う雰囲気気圧、溶媒抽出の回数、トータル抽出時間、溶媒の使用量を併記する。

【0055】

【表1】

| | 雰囲気気圧 (mmHg) | 抽出回数 (回) | 抽出時間 (分) | 使用液量 (ml) | 容量維持率 (%) |
|------|-----------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 実施例1 | 100 | 4 | 60 | 400 | 85 |
| 実施例2 | 100 | 4 | 40 | 400 | 88 |
| 実施例3 | 500 | 4 | 60 | 400 | 82 |
| 比較例1 | 760 | 4 | 60 | 400 | 80 |
| 比較例2 | 760 | 4 | 60 | 400 | 78 |

【0056】表1から明らかなように、可塑剤抽出時間を一定にした場合、実施例1、3の二次電池は、比較例1～2の二次電池に比べて300サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。超音波を加えながらの溶媒抽出を常圧にて行う比較例1及び攪拌しながらの溶媒抽出を常圧にて行う比較例2によると、60分間の抽出では可塑剤を完全に除去できず、容量維持率が低下する。また、実施例2の二次電池は、実施例1に比べて抽出時間が短いのに300サイクル時の容量維持率が高いことがわかる。すなわち、超音波を加えながら溶媒抽出を行うと、抽出速度を向上できるものの、正負極及びセパレータが超音波の振動によってダメージ(正負極シート及びセパレータシートの欠け、正負極シートの集電体からの剥離)を受けやすくなる。この抽出雰囲気を減圧することによって、抽出速度が大幅に向上されるため、実施例2のように抽出時間を短くした方がより高い容量維持率が得られるようになる。

※【0057】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、抽出時間を短縮することができ、正負極及びセパレータの破損を回避することができ、高容量で、長寿命な高分子電解質電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における高分子電解質二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

- 1…発電要素、
- 4…正極、
- 5…負極、
- 6…セパレータシート、
- 9…負極端子、
- 10…正極端子、
- 11…負極リード、
- 12…外装フィルム。

【図1】

